

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Seiji Yamashita, et al.

Docket: 21581/00260
Allowed: September 5, 2003

Application No.: 09/819,769

Confirmation No.: 2632

Filed: March 29, 2001

Art Unit: 1751

For: SURFACTANT, PROCESS FOR
PRODUCING THE SAME, AND
DETERGENT COMPOSITION

Examiner: Delcotto.

COMMUNICATION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:


Further to our "Letter re Priority Claim and Transmittal of ADS, attached are certified copies of priority Japanese Patent Applications JP 10/274563 filed September 29, 1998, JP 11/120300 filed April 27, 1999, JP 11/146489 filed May 26, 1999 and JP 11/254772 filed September 8, 1999.

Also attached is a Supplemental Declaration, executed by the inventors.

No fees are believed to be due. However, the Commissioner is hereby authorized to charge any necessary fees to Deposit Account No. 22-0185.

Dated: 12-2-03

Respectfully submitted,

By 
Burton A. Amernick

Registration No.: 24,852
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP
1990 M Street, N.W., Suite 800
Washington, DC 20036-3425
(202) 331-7111
(202) 293-6229 (Fax)
Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 1 9 9 8 年 9 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 平成 1 0 年 特 許 願 第 2 7 4 5 6 3 号
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 1 9 9 8 - 2 7 4 5 6 3]

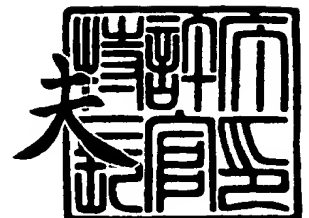
出 願 人 三 洋 化 成 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 8 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P4690

【提出日】 平成10年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 65/00

【発明の名称】 ノニオン性界面活性剤とその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

 【氏名】 山下 聖二

【発明者】

 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

 【氏名】 松岡 正弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000002288

 【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

 【代表者】 笥 哲男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033031

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

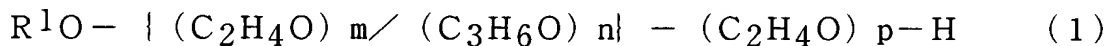
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ノニオン性界面活性剤とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族アルコール (A) にアルキレンオキサイド (B) を付加して直接製造された脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) からなるノニオン性界面活性剤 (D) において、該 (C) が下記一般式 (1) で表され、該 (C) の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 Mw/Mn が下記関係式 (2) を満たし、かつ該 (C) 中の未反応の脂肪族アルコール (A') の含有量が下記関係式 (3) を満たす脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) からなるノニオン性界面活性剤 (D)。



[式中、 R^1 は炭素数 8～24 のアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基； m は 0～4 の整数、 n は 0～3 の整数、 p は 1～100 の整数であり、 $(m+p) / (m+n+p)$ は 0.5 以上である。 $\{ (C_2H_4O)_m / (C_3H_6O)_n \}$ はブロック状付加でもランダム状付加でも良い。]

$$Mw/Mn \leq 0.025 \times \log_e X + 1.010 \quad (2)$$

[但し、 X は、脂肪族アルコール (A) に対するアルキレンオキサイド (B) の付加モル数を表し、上記一般式 (1) での $(m+n+p)$ に相当する。]

$$\log_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、 X は、脂肪族アルコール (A) に対するアルキレンオキサイド (B) の付加モル数を表し、上記一般式 (1) での $(m+n+p)$ に相当する。 Y は未反応の脂肪族アルコール (A') の含有量 (重量%) を表す。]

【請求項 2】 請求項 1 記載のノニオン性界面活性剤 (D) の製造方法において、二価金属の過塩素酸塩 (E1) と二価金属の水酸化物 (E2) の複合触媒の存在下で、脂肪族アルコール (A) にアルキレンオキサイド (B) を付加反応させることを特徴とするノニオン性界面活性剤 (D) の製造方法。

【請求項 3】 二価金属の過塩素酸塩 (E1) と二価金属の水酸化物 (E2) の重量比 $(E1) / (E2)$ が $99/1 \sim 50/50$ である請求項 2 記載のノニ

オン性界面活性剤 (D) の製造方法。

【請求項 4】 脂肪族アルコール (A) とアルキレンオキサイド (B) の合計量 100 重量部に対して、二価金属の過塩素酸塩 (E1) の使用量が 0.01～5 重量部である請求項 2 または 3 記載のノニオン性界面活性剤 (D) の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 記載の該脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) からなり、Mw が 170～2,000 であり、かつ一般式 (1) 中の p が 1～40 の整数である乳化剤 (F)。

【請求項 6】 請求項 1 記載の該脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) からなる可溶化剤 (G)、洗浄剤 (H)、起泡剤 (I) または浸透剤 (J)。

【請求項 7】 脂肪族アルコール (K) にアルキレンオキサイド (L) を付加して直接製造された下記一般式 (4) で表される脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (M) の製造方法において、該 (M) の Mw/Mn が下記関係式 (2) を満たし、かつ該 (M) 中の未反応の脂肪族アルコール (K') の含有量が下記関係式 (3) を満たすことを特徴とする脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (M) の製造方法。

$$R^2O-(R^3O)_q-H \quad (4)$$

[式中、R²は炭素数 1～24 のアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基；R³は炭素数 2～4 のアルキレン基；q は 1～100 の整数である。]

$$Mw/Mn \leq 0.025 \times \log_e(X) + 1.010 \quad (2)$$

[但し、X は、原料アルコールに対するアルキレンオキサイドの付加モル数を表し、上記一般式 (4) の q である。]

$$\log_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、X は、原料アルコールに対するアルキレンオキサイドの付加モル数を表し、上記一般式 (4) の q であり、Y は未反応の脂肪族アルコール (K') の含有量 (重量%) を表す。]

【請求項 8】 請求項 6 記載の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (M) の製造法において、二価金属の過塩素酸塩 (E1) と二価金属の水酸化物

(E2) の複合触媒の存在下で、脂肪族アルコール (K) にアルキレンオキサイド (L) を付加反応させることを特徴とする脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (M) の製造方法。

【請求項9】 二価金属の過塩素酸塩 (E1) と二価金属の水酸化物 (E2) の重量割合が 99/1 ~ 50/50 である請求項7 または 8 記載の製造方法。

【請求項10】 脂肪族アルコール (K) とアルキレンオキサイド (L) の合計量 100 重量部に対して、二価金属の過塩素酸塩 (E1) の使用量が 0.01 ~ 5 重量部である請求項7 ~ 9 のいずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明の第1発明は、ノニオン性界面活性剤、特に非アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤であり、さらに詳しくは、分子量分布の狭い脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物を含有する乳化力、可溶可力、洗浄力、起泡力、浸透力に優れたノニオン性界面活性剤に関する。また、第2発明は、分子量分布が狭く、後処理をしなくても未反応の脂肪族アルコール含有量が少ない脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物の直接の製造方法に関する。さらに詳しくは、分子量分布が狭いものや未反応の脂肪族アルコールの含有量が少ないものが要望されている、例えば、硫酸エステル塩などの洗浄剤を製造する際の間mediateとしての用途に有益なものである。

【0002】

【従来の技術】

脂肪族アルコール類にアルキレンオキサイドを付加重合させて得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物は、各種界面活性剤、溶剤、化学品中間体、ポリウレタン樹脂原料等として有用な化合物である。該脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物は、従来、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸化物あるいはアミン化合物等の塩基性触媒を用いて製造されていた。しかしながら、これらの塩基性触媒を用いた場合、未反応アルコール量が多く、分子量分布が広いという欠点があり、界面活

性能が十分に発現されずに実用化され、例えば、乳化剤としては乳化性、乳化安定性、低泡性という点で不十分であった。

また、ホウ素、錫、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等の金属のハロゲン化物、硫酸およびリン酸等の酸性触媒を用いる方法が知られているが、これらの酸性触媒を用いた場合、未反応アルコール含有量は少なくなっても、ジオキサンやポリエチレングリコールが副生するため分子量分布は広くなり、乳化性、乳化安定性、低泡性という点では不十分であった。また、酸性触媒の場合、ステンレス製反応容器を腐食させる問題もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

これらの問題を解決する目的で、焼成した酸化マグネシウム含有化合物を触媒として用いる方法（特開平1-164437号公報）、焼成したハイドロタルク石を触媒として用いる方法（特開平2-71841公報）などが提案されている。しかし、これらの触媒は、触媒活性を付与するために400～600℃の高温で2～8時間焼成することを必要とし、さらに一度使用したものは回収されたとしても触媒活性を再付与しなければならず、工程が煩雑で不必要なエネルギーを要する等の問題があり経済的でない。また、過塩素酸塩類を用いる方法は公知の技術（米国特許第4,112,231号明細書）であるが、この場合、該生成物の着色が著しく、製品の外観を悪化させたり、生成物のアルデヒド含有量が多い等の問題がある。

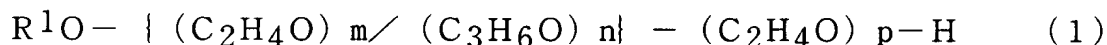
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、脂肪族アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させる場合に、二価金属の異なる塩を特定の割合で混合した複合触媒を使用することにより、分子量分布が狭く、未反応の脂肪族アルコール含有量が少ない脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物が精留などの後処理なしで直接収率よく得られ、この高純度の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物を主成分とする界面活性剤は優れた乳化力、可溶可力、洗浄力、起泡力、浸透力を有することを見いだし、本発明に到達した。

【0005】

すなわち本発明のうちの第1発明は、脂肪族アルコール（A）にアルキレンオキサイド（B）を付加して直接製造された脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（C）からなるノニオン性界面活性剤（D）において、該（C）が下記一般式（1）で表され、該（C）の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比 M_w/M_n が下記関係式（2）を満たし、かつ該（C）中の未反応の脂肪族アルコール（A'）の含有量が下記関係式（3）を満たす脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（C）からなるノニオン性界面活性剤（D）である。



[式中、 R^1 は炭素数8～24のアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基； m は0～4の整数、 n は0～3の整数、 p は1～100の整数であり、 $(m+p)/(m+n+p)$ は0.5以上である。 $\{ (C_2H_4O)_m / (C_3H_6O)_n \}$ はブロック状付加でもランダム状付加でも良い。]

$$M_w/M_n \leq 0.025 \times \log_e X + 1.010 \quad (2)$$

[但し、 X は、脂肪族アルコール（A）に対するアルキレンオキサイド（B）の付加モル数を表し、上記一般式（1）での $(m+n+p)$ に相当する。]

$$\log_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、 X は、脂肪族アルコール（A）に対するアルキレンオキサイド（B）の付加モル数を表し、上記一般式（1）での $(m+n+p)$ に相当する。 Y は未反応の脂肪族アルコール（A'）の含有量（重量%）を表す。]

【0006】

また、第2発明は、脂肪族アルコール（K）にアルキレンオキサイド（L）を付加して直接製造された下記一般式（4）で表される脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（M）の製造方法において、該（M）の M_w/M_n が下記関係式（2）を満たし、かつ該（M）中の未反応の脂肪族アルコール（K'）の含有量が下記関係式（3）を満たすことを特徴とする脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（M）の製造方法である。



[式中、 R^2 は炭素数1～24のアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基； R^3 は炭素数2～4のアルキレン基； q は1～100の整数である。]

$$M_w/M_n \leq 0.025 \times \log_e(X) + 1.010 \quad (2)$$

[但し、 X は、原料アルコールに対するアルキレンオキシドの付加モル数を表し、上記一般式(4)の q である。]

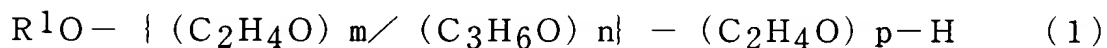
$$\log_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、 X は、原料アルコールに対するアルキレンオキシドの付加モル数を表し、上記一般式(4)の q であり、 Y は未反応の脂肪族アルコール(K')の含有量(重量%)を表す。]

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のうちの第1発明は、脂肪族アルコール(A)にアルキレンオキシド(B)を付加して直接製造された脂肪族アルコールアルキレンオキシド付加物(C)からなるノニオン性界面活性剤(D)において、該(C)が下記一般式(1)で表され、該(C)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比 M_w/M_n が下記関係式(2)を満たし、かつ該(C)中の未反応の脂肪族アルコール(A')の含有量が下記関係式(3)を満たす脂肪族アルコールアルキレンオキシド付加物(C)からなるノニオン性界面活性剤(D)である。



[式中、 R^1 は炭素数8～24のアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基； m は0～4の整数、 n は0～3の整数、 p は1～100の整数であり、 $(m+p)/(m+n+p)$ は0.5以上である。 $\{ (C_2H_4O)_m / (C_3H_6O)_n \}$ はブロック状付加でもランダム状付加でも良い。]

$$M_w/M_n \leq 0.025 \times \log_e X + 1.010 \quad (2)$$

[但し、 X は脂肪族アルコール(A)に対するアルキレンオキシド(B)の付加モル数を表し、上記一般式(1)での $(m+n+p)$ に相当する。]

$$\log_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、 X は、脂肪族アルコール(A)に対するアルキレンオキシド(B)の付加モル数を表し、上記一般式(1)での $(m+n+p)$ に相当する。 Y は未反

応の脂肪族アルコール (A') の含有量 (重量%) を表す。]

【0008】

本発明の第1発明において上記一般式 (1) 中、 R^1 は炭素数が通常 8 ~ 24、好ましくは 12 ~ 18 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基を表す。 R^1 としては、直鎖状、分岐状または脂環式のいずれであってもよい。また、直鎖状と分岐状など 2 種以上の基の混合物であってもよい。炭素数 8 未満では、所望の乳化力、可溶化力、洗浄力が得られず、炭素数が 24 を超えるとアルキレンオキサイド付加物の流動点上がるなど取り扱いの面で好ましくない。 R^1 は具体的には、アルキル基としては、オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ノナデシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、オクテニル、デセニル、ドデセニル、トリデセニル、ペンタデセニル、オレイル、ガドレイル、リノレイル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、エチルシクロヘキシル、プロピルシクロヘキシル、オクリルシクロヘキシル、ノニルシクロヘキシル、アダマンチル基などが挙げられる。

【0009】

本発明の第1発明において用いられるアルキレンオキサイド (B) は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドである。上記一般式 (1) において、 m は通常 0 ~ 4 の整数であり、好ましくは 0 ~ 3 の整数である。 n は通常 0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。 p は通常 1 ~ 100 の整数であり、好ましくは 2 ~ 80、特に好ましくは 3 ~ 40 の整数である。100 を超えると親水性が強すぎて十分な乳化力、可溶化力が得られず、また分子が大きすぎて所望の浸透力が得られない。 $(m+p) / (m+n+p)$ は通常 0.5 以上であり、好ましくは 0.7 以上である。0.5 未満では乳化力が低くなる。 $\{ (C_2H_4O)^m / (C_3H_6O)^n \}$ はブロック状付加でもランダム状付加でも良いが、好ましくはブロック状付加である。

【0010】

本発明の第1発明において得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) の重量平均分子量 (M_w) は、通常 120 ~ 5,000、好ましくは

250~1, 200である。170未満または5,000を超えると浸透力などの界面活性能が低くなり好ましくない。Mwと数平均分子量(Mn)との比Mw/Mnは下記関係式(2)を満たす必要がある。

$$Mw/Mn \leq 0.025 \times \log_e X + 1.010 \quad (2)$$

この式で、Xは、脂肪族アルコール(A)に対するアルキレンオキサイド(B)の付加モル数を表し、上記一般式(1)で各アルキレンオキサイドの付加モル数であるmとnとpの合計に相当する。

関係式(2)を満たさない、すなわち分子量分布が広くなると十分な界面活性能が得られない。

【0011】

また、本発明の第1発明において得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物(C)中の未反応の脂肪族アルコール(A')の含有量は下記関係式(3)を満たす必要がある。

$$\text{LOG}_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

この式で、Xは上記関係式(2)と同様である。Yは未反応の脂肪族アルコール(A')の(C)に対して占める含有量(重量%)を表す。

関係式(3)を満たさない、すなわち純度が低くなると十分な界面活性能が得られない。

【0012】

本発明の第1発明のノニオン界面活性剤(D)の製造法において、二価金属の過塩素酸塩(E1)と二価金属の水酸化物(E2)の二価金属としては、Mg、Ca、Ba、Zn、Co、Ni、Cu、Pb、Srが挙げられる。これらのうち好ましくはMg、Ca、Zn、Srであり、特に好ましくはMg、Znである。

(E1)の二価金属と(E2)の二価金属の種類は同一でも異なっても良い。二価金属の過塩素酸塩(E1)と二価金属の水酸化物(E2)の重量割合は通常99/1~50/50であり、好ましくは90/10~70/30、より好ましくは85/15~75/25である。99/1を超えると、生成物の着色が著しく、臭気に関して好ましくないアルデヒド成分が副生する。50/50以下では、Mw/Mnが大きくなり、未反応の脂肪族アルコールも多く所望の界面活性

能が得られない。複合触媒としては、(E 1) と (E 2) を単に混合させたものでよく、原料の脂肪族アルコール (A) と同時に投入しても良い。

【0013】

本発明の第一発明の乳化剤 (D) の製造法において、二価金属の過塩素酸塩 (E 1) の使用量は、脂肪族アルコール (A) とアルキレンオキサイド (B) の合計量 100 重量部に対して通常 0.01~5 重量部であり、好ましくは 0.03~3 重量部であり、より好ましくは 0.05~2 重量部である。0.01 重量部未満では反応速度が遅く、5 重量部を超えると経済的でない。

【0014】

アルキレンオキサイド (B) の付加重合方法としては、例えば耐圧容器に (A) と (E 1) と (E 2) とを混合し、窒素置換を行った後、該反応系内の温度を 80~200℃とし、反応系内の圧力が -0.8~5 kgf/cm²G となるように (B) を導入し、所定量の (B) 投入終了後は 80~200℃にて反応系内の圧力が平衡に達するまで熟成を行う方法が例示できる。

【0015】

本発明の方法による重合終了後は、生成した脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) をそのまま、あるいは pH を調整することにより各種用途に使用することが可能であり、目的に応じて例えば [「キョーワード 600」協和化学工業(株)製] など吸着処理後、ろ過操作で重合物から (E 1) と (E 2) を除去することが出来る。この際、必要によりろ過助剤としてケイソウ土系ろ過助剤 [例えば昭和化学工業(株)製のラヂオライト等] を用いることによりろ過操作に要する時間を短縮することも可能である。

【0016】

従来から知られているアルカリ触媒を用いて炭素数 13 以下の脂肪族アルコールにアルキレンオキサイドを付加させた後、加熱(減圧)留去することにより純度を上げることは可能ではあるが、工程が非常に煩雑となる。炭素数が小さくなると親水性、親油性のバランスをあわせるためにアルキレンオキサイド付加モル数を少なくしなければ良い乳化性は得られいが、アルカリ触媒では、アルキレンオキサイドの付加モル数が少なくなると未反応脂肪族アルコールが多くなるため

収率が下がる。

また、炭素数 14 以上になると 200℃以上の高温下で留去させなければならず、この場合、目的の生成物が分解したり、好ましくない副生物が生成してしまうため留去することができない。

【0017】

さらに、本発明の方法によって得られた脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) に水酸化カリウムなどのアルカリ触媒を添加し、アルキレンオキサイドをさらに付加重合させると、分子量分布に悪影響を与えずに、従来の方法に比べ分子量分布の狭いさらに高分子量の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物を得ることもでき有利である。

【0018】

本発明のノニオン界面活性剤をその用途に適用する際には、他のノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を配合してもよい。具体的には、ノニオン性界面活性剤としては、本発明の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物以外に、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル、アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤 (ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル)、ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルアルコールアミドが挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、炭素数 8 ~ 24 のカルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、第 4 級アンモニウム塩型、アミン塩型などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤、リン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

【0019】

本発明のノニオン性界面活性剤は、例えば、金属加工用乳化剤、農薬乳剤用乳

化剤、化粧品用乳化剤、水系塗料用乳化剤、乳化重合用乳化剤などの乳化剤の用途に用いると乳化性、乳化安定性、低起泡性などに優れた性能を発揮する。具体的には、鉱物油；ひまし油、大豆油、オリーブ油などの植物油；牛脂、卵黄油などの動物性油脂；スチレン、アクリルエステルなどのモノマー類のO/WまたはW/O型エマルジョン作成用乳化剤として用いられるが、本用途に限定されるものではない。

【0020】

本発明の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（C）を乳化剤（F）として用いる場合は、一般式（1）中のpは1～40の整数であることが好ましい。40を超えると親水性が強すぎて乳化剤としては好ましくない。（C）のM_wは通常120～2,000、好ましくは170～1,500である。

【0021】

また、本発明のノニオン性界面活性剤は乳化剤の用途以外に、可溶化剤；衣料用洗剤、皿洗い用洗剤などの家庭用洗剤、機械金属用洗剤などの工業用洗剤としての洗浄剤；起泡剤；浸透剤など各種界面活性剤用途にも有益である。さらに、本発明の第2発明の製造方法で得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物は、未反応の脂肪族アルコール含有量が少ないため、臭気改良などの点でアニオン活性剤、例えば低臭気の硫酸化物を得る際の間体として有益である。

【0022】

本発明のうちの第2発明は、脂肪族アルコール（K）にアルキレンオキサイド（L）を付加して直接製造された下記一般式（4）で表される脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（M）の製造方法において、該（M）のM_w/M_nが下記関係式（2）を満たし、かつ該（M）中の未反応の脂肪族アルコール（K'）の含有量が下記関係式（3）を満たすことを特徴とする脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物（M）の製造方法である。



[式中、R²は炭素数1～24のアルキル基、アルケニル基またはシクロアルキル基；R³は炭素数2～4のアルキレン基；qは1～100の整数である。]

$$M_w/M_n \leq 0.025 \times \log_e(X) + 1.010 \quad (2)$$

[但し、Xは、原料アルコールに対するアルキレンオキシドの付加モル数を表し、上記一般式(4)のqである。]

$$\text{Log}_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、Xは、原料アルコールに対するアルキレンオキシドの付加モル数を表し、上記一般式(4)のqであり、Yは未反応の脂肪族アルコール(K')の含有量(重量%)を表す。]

【0023】

本発明の第2発明において上記一般式(4)中、R²は炭素数が通常1~24のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基を表す。R²としては、直鎖状、分岐状または脂環式のいずれであってもよい。また、直鎖状と分岐状など2種以上の基の混合物であってもよい。具体的には、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ノナデシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、アリル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、オクテニル、デセニル、ドデセニル、トリデセニル、ペンタデセニル、オレイル、ガドレイル、リノレイル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、プロピルシクロヘキシル、オクリルシクロヘキシル、ノニルシクロヘキシル、アダマンチル基などが挙げられる。

【0024】

本発明において用いられるアルキレンオキシド(L)は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-または2,3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。(L)はこれらの1種の付加でもよいし、2種以上のランダム付加でもよい。一般式(4)中、qは通常1~100、好ましくは1~80、より好ましくは1~60の整数である。

【0025】

本発明の第2発明において得られる脂肪族アルコールアルキレンオキシド付加物(M)の重量平均分子量(M_w)は、通常120~7,000、好ましくは250~5,000である。M_wと数平均分子量(M_n)との比M_w/M_nは下

記関係式 (2) を満たす必要がある。

$$M_w/M_n \leq 0.025 \times L o g_e X + 1.010 \quad (2)$$

この式で、X は、脂肪族アルコール (K) に対するアルキレンオキサイド (L) の付加モル数を表し、上記一般式 (1) で各アルキレンオキサイドの付加モル数である q に相当する。

【0026】

また、本発明の第 2 発明において得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (M) 中の未反応の脂肪族アルコール (K') の含有量は下記関係式 (3) を満たす必要がある。

$$\text{LOG}_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

この式で、X は上記関係式 (2) と同様である。Y は未反応の脂肪族アルコール (K') の (M) に対して占める含有量 (重量%) を表す。

【0027】

第 2 発明の製造方法における複合触媒の二価金属の過塩素酸塩 (E1) と水酸化物 (E2) は第 1 発明の製造方法において用いる (E1) と (E2) と同じものが使用でき、その重量比も同様である。

【0028】

また、第 2 発明の製造方法におけるアルキレンオキサイド (L) の付加重合方法としては、第 1 発明のアルキレンオキサイド (B) と同様の方法でよく得られた脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (M) の重合後の後処理も第 1 発明の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) の後処理方法と同様でよい。

【0029】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。部は重量部を示す。

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) による分子量の測定は次の通り。

【0030】

《GPCの測定条件》

機種 : HLC-8120 (東ソー株式会社製)
カラム TSK gel SuperH4000
TSK gel SuperH3000
TSK gel SuperH2000
(いずれも東ソー株式会社製)
カラム温度 : 40℃
検出器 : RI
溶媒 : テトラヒドロフラン
流速 : 0.6 ml/分
試料濃度 : 0.25 重量%
注入量 : 10 μ l
標準 : ポリオキシエチレングリコール
(東ソー株式会社製; TSK STANDARD
POLYETHYLENE OXIDE)

データ処理装置: SC-8020 (東ソー株式会社製)

【0031】

実施例1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール186部(1モル)、過塩素酸マグネシウム0.32部および水酸化マグネシウム0.03部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下(1~5 mmHg)、130℃にて1時間脱水を行った。次いでエチレンオキサイド(以下、EOと略記)176部(4モル)を150℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm²となるように導入した。EOの付加重合に要した時間は10時間であった。反応物に「キョーワード600(協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明の乳化剤1を得た。乳化剤1の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量をGPCおよびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は1.036[一般式(2)による計算値下限: 1.045]、未反応脂肪族アルコール量は0.24重量%[一般式(3)によ

る計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した $Y: 0.50$ 重量%] であった。

【0032】

実施例 2

過塩素酸マグネシウムを過塩素酸亜鉛に、水酸化マグネシウムを水酸化亜鉛に代えた以外は実施例 1 と同様にして、乳化剤 2 を得た。乳化剤 2 の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は 1.035 [一般式 (2) による計算値下限: 1.045]、未反応脂肪族アルコール量は 0.20 重量% [一般式 (3) による計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した $Y: 0.50$ 重量%] であった。

【0033】

実施例 3

過塩素酸マグネシウムを過塩素酸カルシウムに代えた以外は実施例 1 と同様にして、乳化剤 3 を得た。乳化剤 3 の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は 1.038 [一般式 (2) による計算値下限: 1.045]、未反応脂肪族アルコール量は 0.27 重量% [一般式 (3) による計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した $Y: 0.50$ 重量%] であった。

【0034】

実施例 4

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 23 (商品名、C12/C13=45/55 の混合物、直鎖率約 80%、三菱化学社製) 194 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0.86 部および水酸化マグネシウム 0.08 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mm Hg)、130℃にて 1 時間脱水を行った。次いでプロピレンオキサイド (以下、PO と略記) 58 部 (1 モル) を 120℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm² となるように導入した。更に続いて EO 176 部 (4 モル) を 150℃にて導入した。付加重合に要した時間は 12 時間であった。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 4 を得た。乳化剤 4 の分子量分布と未反応脂肪族アルコー

ル量をGPCおよびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は1.043 [一般式(2)による計算値下限: 1.050]、未反応脂肪族アルコール量は0.07重量% [一般式(3)による計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した Y : 0.14重量%] であった。

【0035】

実施例5

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール45 (商品名、C14/C15=65/35の混合物、直鎖率約75%、三菱化学社製) 219部 (1モル)、過塩素酸マグネシウム0.48部および水酸化マグネシウム0.04部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO88部 (2モル) を160℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm² となるように導入した。EOの付加重合に要した時間は4時間であった。さらに、反応物に水酸化カリウム0.3部を追加し、続けてEO132部 (3モル) を160℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm² となるように導入した。反応物に「キョーワード600 (協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤5を得た。乳化剤5の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量をGPCおよびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は1.042 [一般式(2)による計算値下限: 1.050]、未反応脂肪族アルコール量は0.06重量% [一般式(3)による計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した Y : 0.14重量%] であった。

【0036】

実施例6

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ステアリルアルコール271部 (1モル)、過塩素酸マグネシウム0.32部および水酸化マグネシウム0.03部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO110部 (2.5モル) を160℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm² となるように導入した。EOの付加重合に要した時間は5時間であった。さらに、反応物に水酸化カリ

ウム 0.3 部を追加し、続けて EO132 部 (3 モル) を 160℃ にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm² となるように導入した。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃ にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 6 を得た。乳化剤 6 の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、Mw/Mn は 1.044 [一般式 (2) による計算値下限: 1.053]、未反応脂肪族アルコール量は 0.03 重量% [一般式 (3) による計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した Y: 0.08 重量%] であった。

【0037】

実施例 7

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、オレイルアルコール 268 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 1.66 部および水酸化マグネシウム 0.10 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃ にて 1 時間脱水を行った。次いで EO286 部 (6.5 モル) を 160℃ にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm² となるように導入した。EO の付加重合に要した時間は 10 時間であった。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃ にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 7 を得た。乳化剤 7 の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、Mw/Mn は 1.046 [一般式 (2) による計算値下限: 1.057]、未反応脂肪族アルコール量は 0.01 重量%未満 [一般式 (3) による計算値下限 $\log_{10} Y$ から計算した Y: 0.02 重量%] であった。

【0038】

比較例 1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0.3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃ にて 1 時間脱水を行った。次いで EO176 部 (4 モル) を 150℃ にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm² となるように導入した。EO の付加重合に要した時間は 5 時間であった。反

応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 I を得た。乳化剤 I の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は 1.065、未反応脂肪族アルコール量は 8.8 重量%であった。

【0039】

比較例 2

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 45 を 219 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0.3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃にて 1 時間脱水を行った。次いで EO 176 部 (4 モル) を 150℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm² となるように導入した。EO の付加重合に要した時間は 5 時間であった。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 II を得た。乳化剤 II の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は 1.068、未反応脂肪族アルコール量は 8.9 重量%であった。

【0040】

比較例 3

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 45 を 219 部 (1 モル)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル 0.3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した。次いで EO 176 部 (4 モル) を 50℃にて、ゲージ圧が約 1 kgf/cm² となるように導入した。EO の付加重合に要した時間は 4 時間であった。反応物をアルカリで中和し、乳化剤 III を得た。乳化剤 III の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は 1.082、未反応脂肪族アルコール量は 2.8 重量%であった。

【0041】

比較例 4

実施例 1 において複合触媒を過塩素酸マグネシウム 0.3 部のみに置き換えた以外は同様にして乳化剤 IV を得た。乳化剤 IV の分子量分布と未反応脂肪族アルコール量を GPC およびガスクロマトグラフにより測定した結果、 M_w/M_n は 1.057、未反応脂肪族アルコール量は 0.24 重量% であった。この場合、アルデヒド臭が強く、副生物として高分子量物（アルドール縮合物のような二量体）を約 3 重量% 含有する。なお、本比較例で得られた乳化剤 IV は着色が著しく、色相は黒褐色であった。

【0042】

試験例 1 ~ 11

実施例 1 ~ 7 で得られた乳化剤 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 で得られた乳化剤 I ~ IV を用いてアニリン点 70℃ の鉱物油を水中に乳化させ O/W 型のエマルジョンを作成した。試験条件を以下に示す。

【0043】

鉱物油 9.7 重量部と乳化剤 3 重量部を配合し、このうちの 5 重量部を、別途 25℃ に温調しておいた 9.5 重量部のイオン交換水の入った 100 ml のメスシリンダーに投入する。次いでメスシリンダーを上下に 20 回振り、25℃ にて静置する。直後、30 分、60 分、および 90 分後の乳化状態を観察し、以下に示すような点数方式にて評価した。評価結果を表 1 に示す。

10: 全体が均一に乳化した状態

9: 全体は乳白色であるが一部油層が分離 (2 mm 未満)

8: 全体は乳白色であるが一部油層が分離 (2 mm 以上 5 mm 未満)

7: 全体は乳白色であるが一部油層が分離 (5 mm 以上 8 mm 未満)

6: 全体は乳白色であるが一部油層が分離 (8 mm 以上 10 mm 未満)

5: 全体は乳白色であるが一部油層が分離 (10 mm 以上 13 mm 未満)

4: 油層がほぼ分離 (13 mm 以上)、油層は乳白色、水層最下部に透明感

3: 油層がほぼ分離 (13 mm 以上)、油層は乳白色、水層下部半分に透明感

2: 油層がほぼ分離 (13 mm 以上)、油層は乳白色、水層全体がほぼ透明

1: 完全分離、油層・水層ともほぼ透明

【0044】

【表 1】

		乳化性	乳化安定性				液面からの
	乳化剤		-----				泡高さ(mm)
		(乳化直後)	30分後	60分後	90分後		

実	1	10	10	9	8	8	

施	2	10	10	9	8	9	

例	3	10	10	10	9	7	

	4	10	10	10	10	7	

	5	10	10	10	10	5	

	6	10	10	10	10	7	

	7	10	10	10	10	6	

比	I	9	5	4	3	2 2	

較	II	9	5	4	3	2 3	

例	III	9	5	4	3	2 5	

	IV	9	6	4	3	1 9	

【0045】



表 1 の結果より、本発明の界面活性剤を乳化剤として用いた実施例は、いずれも比較例と比べると乳化性、乳化安定性に優れ、また泡立ちにおいても比較例に比べ半分以下になっていることがわかる。

【0046】

【発明の効果】

従来、脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物は有用なノニオン性界面活性剤であるが、本来の界面活性能が引き出されないまま実用化されている問題があった。本発明のノニオン界面活性剤は、収率良く直接製造され、未反応のアルコール量が少なく、アルキレンオキサイドの付加モル分布が狭いことから界面活性能に優れる。そのため、例えば、金属加工用乳化剤、農薬乳剤用乳化剤、化粧品用乳化剤、水系塗料用乳化剤、乳化重合用乳化剤などの乳化剤；可溶化剤；衣料用洗剤、皿洗い用洗剤などの家庭用洗剤、機械金属用洗剤などの工業用洗剤としての洗浄剤；起泡剤；浸透剤など各種界面活性剤用途にも有益である。

さらに、本発明の第 2 発明の製造方法で得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物は、未反応の脂肪族アルコール含有量が少ないため、臭気改良などの点でアニオン活性剤、例えば低臭気の硫酸化物を得る際の間体として有益である。

なお、従来、この用途でよく使われてきたアルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤は、近年、環境ホルモン（外因性内分泌攪乱物質）としての危険性が指摘され、これに代わるものとして性能の優れた本発明の非アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤である脂肪族系のノニオン性界面活性剤は種々の用途に有望である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量分布が狭く、未反応の脂肪族アルコール含有量が少ない脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物が精留などの後処理なしで高純度で直接収率よく得られ、乳化力、可溶可力、洗浄力、起泡力、浸透力を有する界面活性剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 脂肪族アルコール (A) にアルキレンオキサイド (B) を付加して直接製造された脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) からなるノニオン性界面活性剤 (D) において、該 (C) の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 M_w/M_n が下記関係式 (2) を満たし、かつ該 (C) 中の未反応の脂肪族アルコール (A') の含有量が下記関係式 (3) を満たす脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物 (C) からなるノニオン性界面活性剤 (D)。

$$M_w/M_n \leq 0.025 \times \log_e X + 1.010 \quad (2)$$

$$\log_{10} Y \leq 1.9 - 0.55 \times X \quad (3)$$

[但し、Xは、脂肪族アルコール (A) に対するアルキレンオキサイド (B) の付加モル数を表し、Yは未反応の脂肪族アルコール (A') の含有量 (重量%) を表す。]

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】 申請人
【識別番号】 000002288
【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

特願平 1 0 - 2 7 4 5 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 7 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社